ÜBER

STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

DES

ANTHRACENS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

LUDWIG LINDEMAN

AUS DRONTHEIM IN NORWEGEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1880.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0069

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Aus den hochsiedenden Bestandtheilen des Steinkohlentheers wurde im Jahre 1832 von Dumas und Laurent[1]) ein Kohlenwasserstoff dargestellt, für welchen die Analysen zu der Formel $C_{15}H_{12}$ zu führen schienen. Dieser Kohlenwasserstoff wurde von den genannten Forschern Paranaphthalin genannt, weil die obige Formel der $1^1/_2$fachen Molekulargrösse des Naphthalins entspricht. Laurent setzte die Untersuchungen fort und nannte diesen Kohlenwasserstoff Anthracen. Er fand nämlich, dass in dem Steinkohlentheer noch mehrere, mit dem Naphthalin polymere Körper jedenfalls enthalten sind, welche dann alle als Paranaphthaline bezeichnet werden müssten.

Im Jahre 1857 beschrieb dann Fritsche[2]) einen Kohlenwasserstoff, dem er die Formel $C_{14}H_{10}$ gab. Dieser Kohlenwasserstoff hatte viel Aehnlichkeit mit dem von Laurent entdeckten. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden zeigte sich eigentlich nur im Schmelzpunkt. Dumas und Laurent hatten den Schmelzpunkt zu 180° gefunden, während Fritsche ihn bei 210° fand. Fritsche stellte auch die Pikerinsäureverbindung dar, deren Zusammensetzung die Formel $C_{14}H_{10}$ bestätigte. Nach einiger Zeit, im Jahre 1862, wurde eine Arbeit über die hochsiedenden Destillationsprodukte des Stein-

[1]) Ann. Chem. et Phys. 3 (50). 187.
[2]) Jahresberichte 1857. 457.

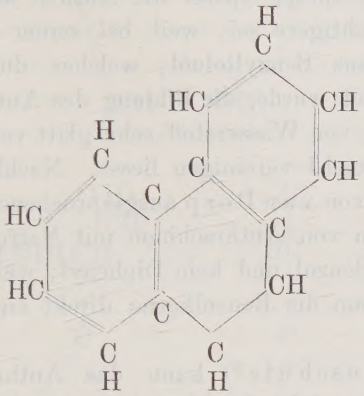
kohlentheers von Anderson[1]) veröffentlicht. Er beschrieb unter dem Namen Anthracen einen Kohlenwasserstoff, der mit dem von Fritsche entdeckten identisch war. — Obgleich die Eigenschaften in vielen Fällen nicht mit dem von Laurent beschriebenen Kohlenwasserstoffe übereinstimmten, behielt er doch den Namen Anthracen für denselben bei. Synthetisch wurde das Anthracen zuerst von Limpricht[2]) im Jahre 1866 durch Erhitzen von Benzylchlorid und Wasser auf 180° dargestellt. Kurz nachher wurde von Berthelot[3]) das Anthracen aus Toluol allein, oder aus einem Gemisch von Styrol und Benzol beim Hindurchleiten durch glühende Röhren erhalten. Nachher im Jahre 1867 kam Fritsche[4]) auf den von ihm früher beschriebenen Kohlenwasserstoff zurück, und beschrieb die Reindarstellung, sowie auch mehrere Eigenschaften, namentlich eines der Derivate, das Dinitroanthrachinon. Im Jahre 1868 endlich fanden Gräbe und Liebermann[5]), dass durch Reduction des Alizarins mit Zinkstaub auch dasselbe Anthracen erhalten wird.

In Betreff der Constitution des Anthracens waren Gräbe und Liebermann[6]) die ersten, die zu einer richtigen Auffassung gelangten. Gestützt auf Kékulé's Theorie der aromatischen Verbindungen, und die von Limpricht[7]) entdeckte Synthese aus Benzylchlorid und Wasser, stellten diese Forscher die Ansicht auf, dass, ebenso wie das Naphthalin aus zwei Benzolkernen bestände, das Anthracen aus drei Benzolkernen gebildet sei, und sie leiteten so die folgende Formel ab:

---

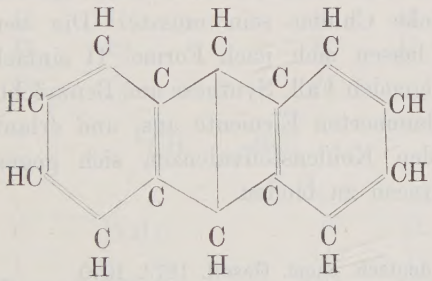
[1]) Chem. Centralbl. 1862. 747.
[2]) Jahresber. d. Chem. 1866. 592.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 142. 251.
[4]) Jahresber. d. Chem. 1867. 600.
[5]) Ber. d. deutsch. Gesell. 1868. 49. 104. 186.
[6]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. VII. 315.
[7]) Ebend. 139, S. 308.

Nr. I.



Dieselbe Synthese in Verbindung mit der Thatsache, dass man bei der Oxydation des Alizarins mit Salpetersäure Phtalsäure erhält, führte Gräbe und Liebermann noch zu einer zweiten etwas anderen Structurformel, nämlich der folgende:

Nr. II.



Von vorneherein schien die Formel II etwas weniger wahrscheinlich als die Formel I zu sein, weil nach Formel II die Beziehungen zwischen Benzol, Naphthalin und Anthracen nicht so einfach wie nach Formel I erscheinen, und letztere besser mit der von Berthelot[1]) aufgefundenen Synthese, aus Benzol und Styrol übereinstimmt

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 142. 251.

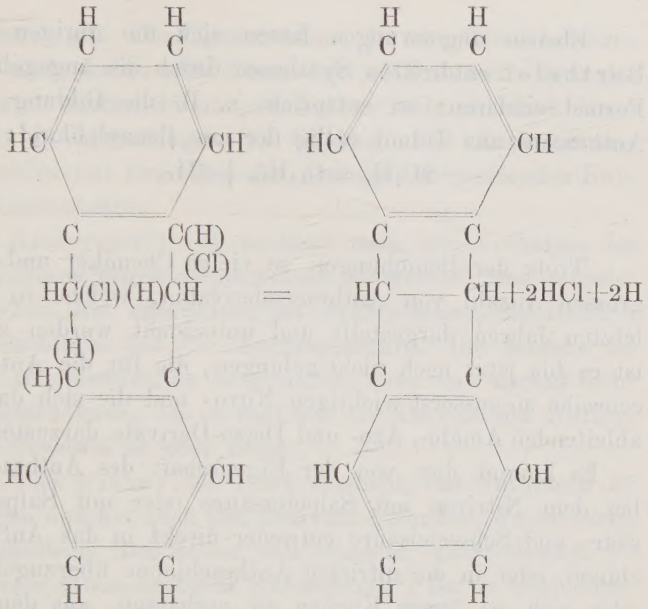
Van Dorp[1]) sprach später die Ansicht aus, dass Formel II die richtigere sei, weil bei seiner Synthese von Anthracen, aus Benzyltoluol, welches durch glühende Röhren geleitet wurde, die Bildung des Anthracens unter Entwickelung von Wasserstoff sehr glatt verlief, was sich nicht mit Formel I vereinigen liesse. Nachher bestätigte Gräbe[2]) die von van Dorp ausgesprochene Anschauung. Beim Erhitzen von Anthrachinon mit Natronkalk bekam Gräbe nur Benzol und kein Diphenyl; welches sich bilden muss, wenn die Benzolkerne direkt an einander gebunden sind.

Nach Anschütz[3]) kann das Anthracen als ein Condensationsprodukt des Naphthalins und Acetylens betrachtet werden. Bei normaler Anlagerung des Acetylens entsteht das Phenanthren, und bei abnormaler das Anthracen. Hiernach und nach den Gesetzen von Jakobsen und Anschütz wird das Anthracen als Diorthoderivat zu betrachten, und das Anthrachinon als ein Doppelketon aufzufassen sein, während das Phenanthrenchinon das wirkliche Chinon sein müsste. Die verschiedenen Synthesen lassen sich nach Formel II einfach erklären.

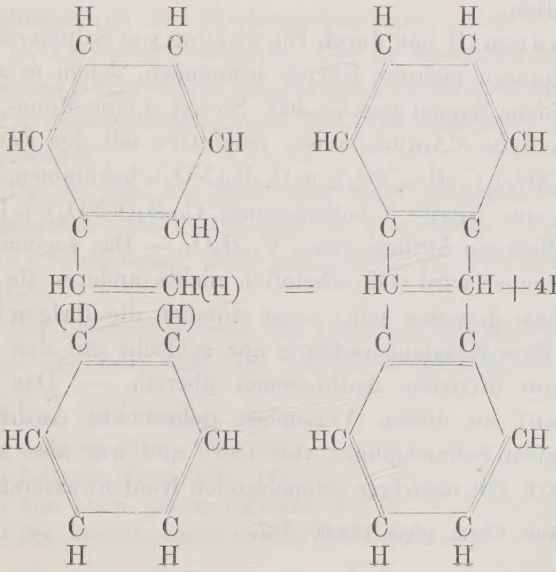
Im folgenden Fall, Synthese aus Benzylchlorid, treten die eingeklammerten Elemente aus, und erlauben so den freiwerdenden Kohlenstoffvalenzen sich gegenseitig wie beim Anthracen zu binden.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Gesell. 1872. 1070.
[2]) Ber. deutsch. chem. Gesell. 1873. 63.
[3]) Ber. deutsch. chem. Gesell. 1878. 1216.



Die Synthese von Berthelot verläuft nach folgender Gleichung: $C_6H_6 + C_8H_8 = C_{14}H_{10} + 4H$.



Ebenso ungezwungen lassen sich die übrigen von Berthelot entdeckten Syntheseu durch die angegebene Formel erklären; so entspricht z. B. die Bildung des Anthracens aus Toluol völlig der aus Benzylchlorid:

$$2C_7H_8 = C_{14}H_{10} + 6H.$$

Trotz der Bemühungen so vieler Chemiker und der grossen Anzahl von Anthracenderivaten, welche in den letzten Jahren dargestellt und untersucht worden sind, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, die für die Anthracenreihe so äusserst wichtigen Nitro- und die sich davon ableitenden Amido-, Azo- und Diazo-Derivate darzustellen. — Es kommt dies von der Eigenschaft des Anthracens bei dem Nitriren mit Salpetersäure oder mit Salpetersäure und Schwefelsäure entweder direkt in das Anthrachinon, oder in die nitrirten Anthrachinone überzugehen, oder sich zu einem Kuchen zu verharzen, aus dem es nicht möglich gewesen ist, eine analysenreine Substanz zu erhalten.

Laurent[1]) hat durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen mehrere Körper bekommen, denen er auch verschiedene Namen gegeben hat. So hat er eine Mono-, Di- und Trinitrite d'Anthracenuse, respective mit der Formel $C_{15}H_{11}(NO_2)$, $C_{15}H_{10}(NO_2)_2$ u. $C_{15}H_9(NO_2)_3$ bekommen, ausserdem eine Nitrite d'Anthracenuse, $C_{15}H_8O(NO_2) + H_2O$, und endlich ein Anthracenuse, $C_{15}H_8O_2$. — Das sogenannte Anthracenuse wird wahrscheinlich nichts anderes als Anthrachinon gewesen sein; sonst stimmen die übrigen Körper in ihrer Zusammensetzung nur schlecht mit den Formeln von nitrirten Anthracenen überein. — Das von Laurent zu diesen Versuchen gebrauchte Anthracen hatte einen Schmelzpunkt von 180°, und war also ziemlich stark mit niedriger schmelzenden Kohlenwasserstoffen

[1]) Ann. Chem. phys. (3) 50. 187.

verunreinigt. Die Eigenschaften, die zum Theil beschrieben sind, haben alle etwas Aehnlichkeit mit denen der nitrirten Anthrachinone, und sind wahrscheinlich Laurent's Verbindungen ein Gemenge von Anthrachinonderivaten mit Derivaten der niedriger schmelzenden Kohlenwasserstoffen.

Anderson[1]) hat nachher auch das Verhalten des Anthracens gegen Salpetersäure untersucht, und scheidet zwischen drei Produkten, das Anthrachinon, das Dinitroanthrachinon und die Anthracensäure. Die letztere ist aber so oberflächlich beschrieben, dass man daraus nicht schliessen kann, ob es wirklich ein Derivat des Anthracens gewesen ist oder nicht.

Auch Fritzsche[2]) hat versucht, das Anthracen zu nitriren und hat auch drei Derivate gefunden, die er durch verschiedene Reaktionen von einander unterscheidet. — In einer etwas späteren Abhandlung[3]) ist es vom obenerwähnten Forscher nachgewiesen worden, dass die zuerst erhaltenen drei Derivate sich auf zwei, nämlich das Anthrachinon und das Dinitroanthrachinon reducirt hatten.

Limpricht[4]) erwähnt, dass er durch Nitriren von einem aus Benzylchlorid dargestellten Anthracen ein Nitroderivat desselben bekommen hat. Er beschreibt es aber nicht weiter.

Da es also bis jetzt noch nicht gelungen war die Nitroderivate des Anthracens zu bekommen, versuchte Bolley gemeinsam mit Tuchschmid[5]) dieselben zu erhalten.

Der Unterschied von den früheren angewandten Methoden war der, dass das Anthracen in Alkohol gelöst

[1]) Ann. chem. Pharm. 122. 301.
[2]) Zeitschr. Chem. 1867. 291.
[3]) Zeitschr. Chem. 1869. 114.
[4]) Ann. chem. pharm. CXXXIX. 303.
[5]) Ber. deutsch. chem. Gesell. 1870. 811.

wurde, und erst zu dieser Lösung wurde Salpetersäure zugefügt. Sie bekamen auf diese Weise einen rothen krystallinischen, stickstoffhaltigen Körper, der in rothen Nadeln sublimirte, und aus heissem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirte. Nach Bolley's und Tuchschmid's Angaben sollte auch dieser Körper das Nitroderivat des Anthracens sein, und wurde von mehreren Chemikern als Mononitroanthracen behandelt.

Tuchschmid[1]) theilt späterhin mit, dass er versucht hatte, das Mononitroanthracen zu reduciren. Zu diesem Zwecke wurde die Anthracenverbindung mit Zink und Kalilauge gekocht. Beim Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol wurde eine braune harzartige Masse erhalten, die in langen Nadeln sublimirte, welche analysirt wurden. Nach der Analyse schien der Körper die Zusammensetzung eines Azoxyanthracens $\left(\begin{matrix}C_{14}H_6N\\C_{14}H_6N\end{matrix}\!\!>\!O\right)$ zu haben. Weiter sind weder von Bolley noch von Tuchschmid andere Derivate angegeben worden.

Nachher macht L. Phipsen[2]) die Mittheilung, dass es ihm gelungen sei, das Nitroanthracen zu bekommen. Er trug das gepulverte Anthracen in die gut abgekühlte gewöhnliche Salpetersäure ein und bekam auf diese Weise eine gelbbraune klebrige Masse, die mit Alkohol behandelt wurde. Aus dem Alkohol krystallisirten dann gelbe Nadeln, die von Phipsen für Mononitro-Anthracen gehalten wurden.

Auch E. Schmidt[3]) hat ein Mononitroanthracen gefunden, das er aber für verschieden von dem von Phipsen dargestellten erklärt.

Endlich hat E. Schmidt[4]) die dargestellten soge-

[1]) Ber. deutsch. chem. Gesell. 1871. 61.
[2]) Compt. rend. 76. 574.
[3]) Ber. deutsch. chem. Gesell. 1873. 494.
[4]) Journ. prakt. chem. 1874. IX. 241.

nannten Mononitroanthracene einer genaueren Untersuchung unterworfen, und hat nachgewiesen, dass das bis jetzt dargestellte Mononitroanthracen keine derartige Verbindung sei, sondern entweder die schon erwähnten Anthrachinonverbindungen, oder auch Doppelverbindungen repräsentire.

Schmidt ging zuerst von Bolley's und Tuchschmid's Methode aus, und arbeitete längere Zeit in dem Glauben, dass er wirklich ein Mononitroanthracen in den Händen habe. Durch das Arbeiten mit verschiedenen Sorten von Anthracen, die so äusserst verschiedene Mengen von diesem Nitrokörper gaben, und durch das sonderbare Verhalten derselben bei mehreren chemischen Processen kam Schmidt auf den Gedanken, dass es möglicherweise kein Anthracenderivat sei. Beim Nitriren von reinem Anthracen nach Bolley's Methode bekam er gar nichts von diesem Körper. Bei der genaueren Untersuchung stellte es sich heraus, dass der Körper eine Doppelverbindung von Binitroanthrachinon mit Chrysen ($C_{14}H_6O_2(NO_2)_2 . C_{18}H_{12}$) sei.

Schmidt versuchte auch nach der von Phipsen angegebenen Methode zu nitriren; es ist ihm aber nicht gelungen, dieselben Resultate, wie dieser, zu bekommen. Der erhaltene Harzkuchen wurde nach Phipsen's Angaben mit Alkohol extrahirt; — Anthrachinon und Dinitroanthrachinon blieben ungelöst und aus der rothbraun gefärbten alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten einige Krystalle aus. Durch Umkrystallisiren gereinigt, zeigten sie sich als reines Anthrachinon. Beim Eindampfen der Lösung wurde nur eine klebrige Masse erhalten, die nicht zur Analyse einlud. Da es nicht gelungen war, diesen Körper zu isoliren, wurde die klebrige Masse direkt mit Zinn und Salzsäure reducirt. Nachdem die Lösung von Zinn befreit war, wurde das vermeintliche Amidoanthracen mit Ammoniak gefällt. In der That

wurden die von Phipsen angegebenen gelben Flocken erhalten. Die Analysen derselben führten aber nicht zu der Zusammensetzung eines Monoamidoanthracens, sondern gaben immer verschiedene Resultate, welche bewiesen, dass es kein einheitlicher Körper sei.

Da die Gewinnung der Nitroprodukte des Anthracens doch von grossem Interesse ist, veranlasste mich Herr Professor Liebermann in Gemeinschaft mit ihm einen neuen Versuch vorzunehmen.

Um ein milderes weniger oxydirend wirkendes Agens, als die Salpetersäure ist, zu benutzen, haben wir die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure angewendet. Wir haben in der That mit diesem Reagens zwei verschiedene Verbindungen, das Salpetersäure-Anthracen, und das Untersalpetersäure-Anthracen erhalten, welche im Folgenden näher beschrieben werden sollen.

Darstellung des Salpetersäure-Anthracens.

$C_{14}H_{10} . NO_3H.$

Zur Gewinnung des Salpetersäure-Anthracens wird das Anthracen mit Eisessig zusammengerieben, und zwar am besten im Verhältniss von einem Theil Anthracen zu 6—8 Theilen Eisessig. Das Zusammenreiben hat nur den Zweck, grössere, zusammengeballte Stücke von Anthracen, welche sich der Einwirkung der salpetrigen Säure entziehen könnten, zu vertheilen. Es wurde am meisten 70% haltiges Anthracen für nachstehende Versuche gebraucht. Es zeigte sich aber, dass der Process bei Anwendung von Präparaten mit anderem Procentgehalt an Anthracen ziemlich gleich verlief. Das Gemisch von Eisessig und Anthracen wird zum Sieden gebracht, um so viel als möglich in Lösung zu bringen. Das Anthracen fällt beim schnellen Abkühlen in fein krystallisirtem Zustande wieder

aus. Die Temperatur der Mischung sucht man möglichst auf 30° C. zu erhalten. Bei dieser Temperatur wird ein kräftiger Strom rother Dämpfe, welche bei der Einwirkung von arseniger Säure auf Salpetersäure (1,33 spec. Gew.) entstehen, in die eisessigsaure Mischung eingeleitet. Für 10 Gramm Anthracen wird die Einwirkung nach 20—30 Minuten, je nach der Stromstärke, beendet. Bei dem Einleiten der rothen Dämpfe ändert sich die Farbe des Gemisches beinahe sofort und geht in das Gelbliche über. Die gelbe Farbe wird allmälig noch intensiver, und ist nach 10—15 Minuten in dunkelbraun übergegangen. Gleichzeitig erhöht sich die Temperatur, und zwar um so mehr, je schneller der Gasstrom gewesen ist. Bei dem Braunfärben wird alles oder der grösste Theil des Anthracens gelöst, je nach dem Verhältniss von Anthracen und Eisessig, ob ein Theil zu acht oder zu sechs genommen worden ist. Die Lösung wird aber bald wieder trübe; und es scheiden sich beim weiteren Einleiten Krystalle aus, die beinahe vollständig weiss sind. Nach einigen Minuten wird die Lösung noch dunkler und dabei geht die braune Farbe in eine grüne über. Bei dem Eintritt dieser Färbung hört man mit dem Einleiten auf, lässt die Masse abkühlen, und filtrirt sie dann sofort. Eine ganz genau bestimmte Zeit für das Einleiten lässt sich nicht angeben, weil man auf diese Weise niemals einen gleichmässigen Strom für alle Fälle erzielen kann. Beim Filtriren der grünen Eisessiglösung geht die Farbe wieder in braun über.

Der erhaltene Niederschlag wird ein wenig mit Eisessig und Alkohol ausgewaschen. Wenn die Mutterlauge so viel wie möglich abgelaufen ist, wird der Niederschlag auf porösen Porcellanplatten weiter getrocknet. Die Substanz wird beim längeren Stehen auf der Oberfläche gelb gefärbt, selbst beim schnellsten Trocknen auf Porcellan. Inwendig ist die Masse aber immer schön weiss und hält

sich auch, nachdem sie getrocknet ist, in geschlossenen und trockenen Gefässen sehr gut. Vor Ammoniakdämpfen ist die Masse besonders zu schützen, da sie dadurch sich sofort gelb färbt. Die trockene Masse wird dann mit ein wenig Benzol gekocht, um das leicht lösliche Salz von dem sich immer bildenden schwer löslichen zu trennen.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol erscheint die Masse in ganz rein weissen Krystallen. Die Benzollösung muss in Schaalen langsam verdunsten. Die aus dem Eisessig sich ausscheidenden Krystalle zersetzen sich beim längeren Kocheu mit Benzol sehr leicht, wesshalb das Benzol nicht durch Abdestilliren zu entfernen ist. Besonders leicht zersetzlich sind die Krystalle, wenn sie vor dem Behandeln mit Benzol nicht vollständig getrocknet worden sind. Zum Umkrystallisiren muss man also erstens ganz trockene Krystalle haben, und zweitens müssen sie noch möglichst kurze Zeit mit Benzol gekocht werden.

Die auf diese Weise rein dargestellten Krystalle zeigten nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_3$.

Für Salpetersäure-Anthracen.

$C_{14}H_{10} . NO_3H.$

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
C	69,02%	69,75%	69,71%
H	4,88 „	5,09 „	4,56 „
N	—	6,34 „	5,81 „

Die Substanz ist demnach entstanden gemäss der Gleichung

$$C_{14}H_{10} + NO_3H = C_{14}H_{10} . NO_3H.$$

Eigenschaften.

Das Salpetersäure-Anthracen ist in Alkohol und Benzol leicht löslich. Bei dem Verdunsten der Benzollösung scheidet sich die Substanz in Nadeln oder Prismen aus.

Aus Alkohol scheiden sich nur Nadeln aus, welche bei längerem Kochen den Alkohol gelb färben. Es ist in Aether und Chloroform weniger löslich; in Wasser dagegen ganz unlöslich. Durch Zusatz von Wasser fällt es harzig aus, und bildet eine nicht brauchbare schmierige Masse.

Die Substanz schmilzt bei 125° und zersetzt sich bei dieser Temperatur unter Entwickelung rother Dämpfe. Die Krystalle werden durch ein wenig Auswaschen mit Benzol von der Mutterlauge getrennt. Das Trocknen bei höherer Temperatur muss vermieden werden, und lässt sich nur über Schwefelsäure ausführen. Um das Trocknen zu beschleunigen, werden die Krystalle unter die Luftpumpe gebracht.

Mit concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle vorübergehend mit violetter Farbe gelöst. Nach einigen Minuten verschwindet aber die Farbe und es fällt eine braune harzige Masse aus.

Beim Zusatz von verdünntem Alkali zu Salpetersäure-Anthracen färbt sich die Flüssigkeit gelb. Durch Kochen wird ein Theil der Substanz gelöst, wodurch die Farbe intensiver wird und in das Röthliche übergeht. Ein anderer Theil ist in Alkali unlöslich und fällt als ein citronengelbes Pulver aus.

Die Ausbeute dieser Verbindung ist sehr mangelhaft und beträgt nur etwa 20 % des angewandten Anthracens. In dem braunen Eisessigfiltrate bleibt nämlich eine Verbindung gelöst, die nach 24 Stunden in gelben Flocken ausfällt, und aus Zersetzungsprodukten der ersten Verbindung besteht. Ein weiteres Produkt, das in der essigsauren Mutterlauge gelöst bleibt, lässt sich nicht gewinnen, weil bei dem Entfernen des Eisessigs durch Verdampfen die Masse sich vollständig zersetzt, und durch Fällen mit Wasser Verharzung zu einer citronengelben Masse eintritt.

Darstellung des Untersalpetersäure-Anthracens.

$C_{14}H_{10} . 2NO_2$.

Leitet man die rothen Dämpfe, aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt, in einem langsameren Strome zu dem Anthracen, welches in der Kälte mit seinem vierfachen Gewicht Eisessig aufgeschlämmt ist, und beobachtet dabei die Vorsicht, dass alle mitgerissene Salpetersäure in einer eingeschalteten leeren Waschflasche condensirt wird, dann ist das Resultat ein anderes. Gleichzeitig muss man aber dafür sorgen, dass die Temperatur der Lösung 10^0 bis 15^0 nicht überschreitet. Die hierbei auftretenden Farbenerscheinungen sind ähnlich, wie bei der Bildung des Salpetersäure-Anthracens, nur treten sie nicht völlig so stark hervor. Die Masse enthält ziemlich bald eine beträchtliche Menge von Untersalpetersäure-Anthracen beigemischt, welches sehr leicht durch seine Schwerlöslichkeit in siedendem Benzol von Anthracen zu trennen ist. Das Untersalpetersäure-Anthracen wird ebenso, wie bei der Darstellung des Salpetersäure-Anthracens, abfiltrirt und mit Alhohol ausgewaschen und getrocknet.

Durch Umkrystallisiren aus Toluol wird die Verbindung gereinigt, und so in kleinen, rein weissen Blättchen erhalten.

Die mehrmals umkrystallisirte Verbindung wurde zur Analyse gebracht, die dann die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2O_4$ ergab.

Für Untersalpetersäure-Anthracen.

$C_{14}H_{10} . N_2O_4$.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
C	62,31%	62,16%	62,22%
H	4,24 „	4,27 „	3,70 „
N	10,28 „	10,24 „	10,37 „

Die Substanz ist demnach entstanden gemäss der Gleichung:

$$C_{14}H_{10} + 2NO_2 = C_{14}H_{10} \cdot N_2O_4.$$

Eigenschaften.

Die Verbindung ist in Benzol und Alkohol schwer löslich; am leichtesten löst sie sich in Toluol, doch darf sie damit in Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht lange gekocht werden.

Um grössere Mengen reiner Substanz zu erhalten, benutzt man am besten einen Extractionsapparat mit Benzol.

Die ausgeschiedenen Krystalle erscheinen hierdurch mitunter in rosettenförmig zusammen gewachsenen Nadeln, deren Farbe aber nicht so schön weiss ist, wie sonst. Der Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften stimmen ganz genau mit denen der chemisch reinen Substanz überein.

Die Verbindung schmilzt bei 194° und zersetzt sich wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes unter heftiger Entwickelung rother Dämpfe.

Der Schmelzpunkt kann desshalb nicht sehr scharf bestimmt werden.

Bei der Zersetzung bildet sich die unten beschriebene Substanz $C_{14}H_9NO_2$, das Nitrosoanthron.

Das Untersalpetersäure-Anthracen ist, wie das Salpetersäure-Anthracen, in feuchtem Zustande ziemlich leicht zersetzlich; es färbt sich auch auf der Oberfläche gelb, und ist ebenfalls vor Ammoniakdämpfen zu schützen, wodurch die Krystalle alsbald stark gelb gefärbt werden. Trocken halten sich die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur gut. Beim Erhitzen auf etwa 80° C. fangen die Krystalle an, sich gelb zu färben, ohne dass irgend eine wahrnehmbare Zersetzung unter Gasentwicklung stattfindet.

Die hochsiedenden Lösungsmittel, wie z. B. Eisessig, können auch hier nicht gut zur Anwendung gebracht

werden, wenn auch die Substanz etwas weniger zersetzlich ist, als die zuerst beschriebene Verbindung.

Mit concentrirter Schwefelsäure gibt sie eine grüne Farbe. Das Untersalpetersäure-Anthracen verhält sich beim Behandeln mit Alkali, bezüglich der Bildung der unlöslichen gelben Substanz ebenso, wie das Salpetersäure-Anthracen, indessen tritt diese Substanz hierbei als das einzige Produkt der Reaction auf, und wird die Lösung beim Kochen nur schwach gelb gefärbt.

Darstellung des Nitrosoanthron.

$C_{14}H_9 . NO_2$.

Das beim Behandeln des Salpetersäure-Anthracens oder Untersalpetersäure-Anthracens mit Alkali erhaltene unlösliche gelbe Produkt wurde in heissem Alkohol gelöst, und zur Krystallisation gebracht. Dieselbe Substanz kann man auch bekommen, wenn das Untersalpetersäure-Anthracen ein klein wenig mit Anilin erwärmt wird. Es erfolgt im Anfang eine sehr heftige Reaction; die durch einen Zusatz von Alkohol etwas gemässigt werden kann. Die gebildete Verbindung ist in Anilin ungeheuer leicht löslich; und aus der alkoholischen Anilinlösung scheidet sich die Substanz in sehr hübschen Krystallnadeln aus.

Die mehrmals umkrystallisirten Nadeln ergaben bei der Analyse die folgende Zusammensetzung:

$C_{14}H_9NO_2$.

Für Nitrosoanthron.

$C_{14}H_9 . NO_2$.

	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.	III.	
C	75,87%	75,45%	75,02%	75,34%
H	4,32 „	4,49 „	4,89 „	4,04 „
N	—	—	6,27 „	6,23 „

Die Verbindung ist demnach entstanden gemäss der Gleichung:

1) $C_{14}H_{10} . HNO_3 = H_2O + C_{14}H_9NO_2$.

2) $C_{14}H_{10}N_2O_4 = NO_2H + C_{14}H_9NO_2$.

Die Verbindung, welche nach dem unten Mitgetheilten die Constitution

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CH(NO) \end{matrix} C_6H_4$$

zu haben scheint, soll hier als Nitrosoanthron bezeichnet werden, indem die Anthracenabkömmlinge, in denen eines der Kohlenstoffatome der Mittelgruppe als Carbonyl auftritt, der Kürze wegen, als Anthrone bezeichnet werden.

Eigenschaften.

Das Nitrosoanthron ist in Benzol, Toluol, Anilin und heissem Alkohol sehr leicht löslich; in kaltem Alkohol ist es wenig löslich. Bei dem langsamen Abkühlen der alkoholischen Lösung ziehen sich die Krystalle in zolllangen Nadeln durch das ganze Gefäss. Schmelzpunkt 147° C. Die Mutterlauge von den aus der alkoholischen Anilinlösung erhaltenen Krystallen ergibt mit Säuren eine sehr hübsch violette Färbung, die wahrscheinlich von einem sich bildenden Diazofarbstoff herrührt, indem die freigewordene salpetrige Säure direkt auf das Anilin gewirkt hat.

Darstellung des Nitrosohydroanthron.

$C_{14}H_{11}NO_2$.

Aus dem Salpetersäure-Anthracen entstehen durch Behandeln mit Kali zwei verschiedene Körper, von denen der eine in Gestalt von gelben Flocken sich ausscheidet, der andere in der gelblichen Lösung gelöst ist. Nach dem Filtriren kann der letztere aus dem alkalischen Filtrat durch Versetzen mit Säuren erhalten werden: Er

fällt hierbei als ein farbloser bis fleischfarbener Niederschlag aus.

Die Neutralisation der alkalischen Lösung muss indessen sehr vorsichtig unter gutem Abkühlen der stark verdünnten Lösung und unter langsamem Zusatz von Säuren geschehen; besonders ist der Zusatz von concentrirter Säure, sowie ein grosser Ueberschuss derselben zu vermeiden.

Die ausgeschiedene Substanz muss so schnell wie möglich von der sauren Lösung abgesaugt werden. Diese grosse Vorsicht ist nothwendig, weil sich die Substanz, unter Entwickelung von rothen, stechend riechenden Dämpfen, sehr leicht zersetzt. Zur Neutralisation wird gewöhnlich Salzsäure gebraucht, aber es scheint die Essigsäure denselben Zweck zu erfüllen und sind die rothen Dämpfe hierbei leichter zu vermeiden, als bei Anwendung von Salzsäure. Hat man aber nicht die oben erwähnte Vorsicht wahrgenommen und ist eine Zersetzung eingetreten, so ist die Fällung in Alkali nicht mehr vollständig löslich.

Zur Analyse rein erhält man die Substanz, wenn reines Salpetersäure-Anthracen durch zweimal wiederholtes Lösen und Fällen, wie oben beschrieben, behandelt wird. Die Analysen ergaben dann die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_2$.

Für Nitrosohydroanthron.

$C_{14}H_{11}NO_2$.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
C	74,48%	74,82%	74,60%
H	4,85 „	4,80 „	4,80 „

Eigenschaften.

Durch Umkrystallisiren ist es der Zersetzlichkeit wegen nicht möglich, die Substanz rein zu erhalten.

Die Zersetzung tritt beim längeren Aufbewahren der Verbindung, nicht allein bei der feuchten, sondern auch bei der trockenen, chemisch reinen Substanz zum Theil ein; und es ist in dieser Hinsicht ganz einerlei, ob das Aufbewahren in offenen oder verschlossenen Gefässen geschieht. Man nimmt sogleich beim Oeffnen der geschlossenen Gefässe den Geruch von salpetriger Säure wahr, wenn auch die Temperatur kein Mal die gewöhnliche überschritten hat.

Darstellung des Nitrosohydroanthron-Natrium.

$C_{14}H_{10}NO_2 . Na.$

Wenn man zu der alkalischen Lösung der eben erwähnten Substanz eine starke Natronlauge zufügt, so scheidet sich ein Natronsalz in langen gelblichen Nadeln aus. Die Mutterlauge wurde nach ein wenig Auswaschen auf einer Porcellanplatte abgesaugt und die Nadeln sodann zur Analyse gebracht.

Für Nitrosohydroanthron-Natrium.

$C_{14}H_{10}NO_2 . Na.$

Gefunden.	Berechnet.
8,75% Na	9,34% Na.

Die schon früher erwähnten, aus der essigsauren Mutterlauge von dem Salpetersäure-Anthracen sich freiwillig ausscheidenden, gelben Flocken sind ein Gemenge der beiden letztgenannten Spaltungsprodukte, nämlich von Nitrosoanthron und Nitrosohydroanthron. Es tritt indessen

häufig und besonders beim längeren Stehen statt der Säure $C_{14}H_{11}NO_2$ eine andere auf, welche sich in Alkohol und Alkali mit rötherer Farbe löst, und die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_3$ zu haben, also um ein Sauerstoffatom reicher zu sein scheint.

Nitrosohydroanthron und Nithrosoanthron, welche sich in ihrer Zusammensetzung nur um zwei Wasserstoffatome unterscheiden, stehen also in so naher Beziehung zu einander, dass es gleich wünschenswerth erschien, die beiden Verbindungen in einander überführen zu können. Es ist auch in der That gelungen, aus dem Nitrosoanthron beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge eine Säure zu erhalten, welche augenscheinlich dem Nitrosohydroanthron ganz ähnlich ist.

Eine Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet. $C_{14}H_{11}NO_2$
C	74,82%	74,60%
H	4,80 „	4,80 „

Beim Trocknen scheint diese Substanz Wasserstoff zu verlieren, wenigstens ergab eine bei 60° C. getrocknete, analysirte Probe Zahlen, welche besser auf die Formel $C_{14}H_9NO_2$ stimmen.

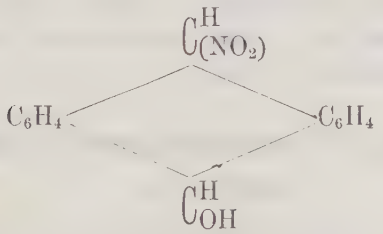
	Gefunden.	Berechnet. $C_{14}H_9NO_2$
C	75,04%	75,34%
H	4,58 „	4,04 „

Ebenso erhält man durch direkte Reduction von Nitrosoanthron mit Zinn und Eisessig ohne Weiteres quantitativ die Säure $C_{14}H_{11}NO_2$. Die Reduction muss vorsichtig geschehen, denn wenn sie in einer energischeren Weise ausgeführt wird, indem man dem Eisessig etwas rauchende Salzsäure zufügt, so werden die beiden Ver-

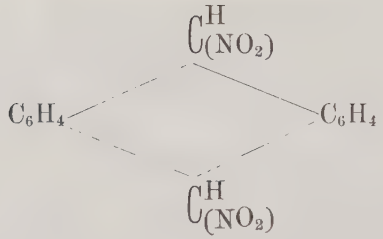
bindungen in ein Gemisch von Anthracen und Anthracenhydrür übergeführt, unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak. Diese letztere Thatsache ist ausserdem noch ein Beweis dafür, wie ungemein lose die Stickstoffatome in diesen Verbindungen gebunden sind.

Was die Constitution dieser, aus den Additionsprodukten sich ableitenden, Verbindungen anbetrifft, so lässt sich zeigen, dass die stickstoffhaltigen Gruppen in ihnen an den, die beiden Benzolkerne verbindenden, Kohlenstoffatomen des Anthracens sich verbinden.

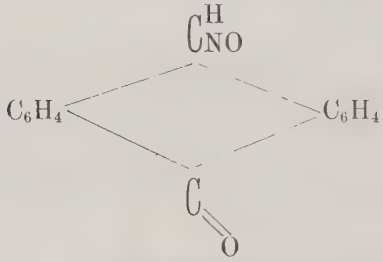
Um dieses zu beweisen, wurde nämlich die Oxydation mit Chromsäure und Eisessig, wie in der Luck'schen Anthracenprobe auf die Verbindungen angewandt. Man erhält auf diese Weise aus ihnen reines Anthrachinon. Bei diesem Process entweicht die stickstoffhaltige Gruppe in Form von rothen Dämpfen. Die so erhaltenen Anthrachinonmengen sind übrigens nicht ganz mit der Theorie übereinstimmend. Bei der Verbindung $C_{14}H_9NO_2$, dem Nitrosoanthron, wurden 86%, bei der Säure $C_{14}H_{11}NO_2$, am Nitrosohydroanthron, sogar nur 60% der berechneten Anthrachinonmengen erhalten; wahrscheinlich wird ein Theil dieser Complexe durch die gleichzeitige Anwesenheit der Salpetersäure und Chromsäure vollständig zerstört. Nach obigen Angaben sind also wohl die folgenden Formeln als die Constitution der erwähnten Verbindungen ausdrückend anzusehen:



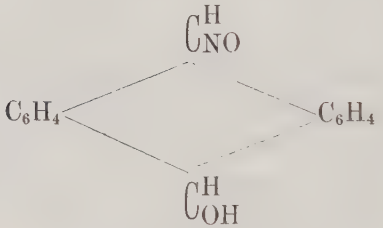
Das Salpetersäure-Anthracen.



Das Untersalpetersäure-Anthracen.



Nitrosoanthron.



Nitrosohydroanthron.

Diese Constitutionsformeln können aber nicht für vollkommen bewiesen gelten; die bis jetzt angestellten Versuche sprechen nur dafür.

Darstellung des Dichloranthracentetrachlorids.

$C_{14}H_8Cl_2 . Cl_4$.

Um weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde noch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Nitroso-

anthrons studirt. Zu dem Zwecke wurde das Gemisch beider Substanzen, im Verhältniss von einem Gew.-Theil Nitrosoanthron zu vier Gew.-Theilen Phosphorpentachlorid zunächst in zugeschmolzenen Röhren $1^1/_2$ Stunden auf 180° C. erhitzt. Da der Druck beim Oeffnen der Röhren sich nicht sehr bedeutend erwies, so wurde ein anderer Versuch mit denselben Verhältnissen an Nitrosoanthron und Phosphorpentachlorid in einem Kolben mit Rückflusskühler ausgeführt. Bei 145° C. trat eine ziemlich heftige Reaction ein, und eine, nach dem Erreichen dieser Temperatur herausgenommene Probe zeigte eine weniger chlorhaltige Substanz, die in alkoholischer Lösung stark fluorescirte. Ein weiteres Erhitzen der Masse bis auf etwa 180° C. schien jedoch keinen wesentlichen Unterschied zu bewirken. Vorderhand habe ich jedoch diesen Körper nicht näher untersucht. Das in den geschlossenen Röhren gebildete Produkt stellt eine graue, amorphe Masse dar, und lässt sich durch Auskochen mit Alkohol ziemlich leicht von den Verunreinigungen befreien, so dass es in diesem Zustande rein und fast weiss erscheint. In Benzol und Alkohol ist die Substanz sehr leicht löslich und desshalb im Ganzen schwer aus diesen Lösungen in deutlichen Krystallen zu bekommen. In Ligroin dagegen ist sie ziemlich schwer löslich und es empfiehlt sich desshalb zum Umkrystallisiren eine Mischung von Ligroin und Benzol.

Aus diesem Lösungsmittel bekommt man das Dichloranthracentetrachlorid in hübsch weissen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 205° bis 207° C. zeigen. Die so dargestellten Nadeln zeigten bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{14}H_8Cl_2 . Cl_4$.

Für Dichloranthracentetrachlorid.

$C_{14}H_8Cl_2 . Cl_4$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	43,17%	43,19%
H	2,31 „	2,03 „
Cl	54,47 „	54,50 „

Eigenschaften.

Die alkoholische Lösung dieser Verbindung fluorescirt nicht; das trockne Chlorid zersetzt sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt und gibt ein Chlorsubstitutionsprodukt des Anthracens, welches in gelben Nadeln, die bei 240° C. schmelzen, krystallisirt. Diese Verbindung ist noch nicht genauer untersucht worden.

Dieses Dichloranthracentetrachlorid ist nicht mit dem von Diehl[1]) dargestellten identisch. Diehl's Verbindung mit derselben Zusammensetzung soll bei 141° bis 145° C. schmelzen; indessen muss es immerhin fraglich erscheinen, da Diehl's Dichloranthracentetrachlorid sich so schwer reinigen liess, ob es Diehl gelungen war, wirklich eine reine Verbindung zu erhalten.

Darstellung des Tetrachloranthracens.

$C_{14}H_6Cl_4$.

Wenn das eben erwähnte Dichloranthracentetrachlorid mit alkoholischem Kali gekocht wird, bildet sich ein Körper, welcher weniger Chlor enthält, und nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{14}H_6Cl_4$ hat, also ein Tetrachloranthracen ist.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Gesell. 1878. 174.

Für Tetrachloranthracen.

$C_{14}H_6Cl_4$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	52,51%	53,16%
H	2,30 „	1,90 „
Cl	44,74 „	44,94 „

Eigenschaften.

Die Verbindung ist in Alkohol sehr schwer, in siedendem Eisessig leichter löslich.

Das Tetrachloranthracen krystallisirt in gelben Nadeln und hat einen Schmelzpunkt von 142° C.

Diese Verbindung ist entschieden nicht mit der von Gräbe und Liebermann[1]) dargestellten identisch, sondern eine isomere Verbindung. Gräbe und Liebermann fanden den Schmelzpunkt bei 220° C.

Wenn das Tetrachloranthracen mit oxydirenden Mitteln, wie Chromsäure in Eisessig gelöst, behandelt wird, so erhält man einen schön krystallisirenden Körper, ein Dichloranthrachinon, welches mit Kali geschmolzen, eine wunderschöne Alizarinfärbung zeigt.

Das entstandene Dioxyanthrachinon muss in einer späteren Arbeit näher untersucht werden.

---

[1]) Ann. chem. Pharm. Suppl. 7. 283.